

**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**

Applicant(s): Tomoko AOKI et al.

Docket No.

2003JP317

Serial No.

10/565,429

Filing Date

January 28, 2006

Examiner  
To Be AssignedGroup Art Unit  
To Be Assigned

Invention: COATING COMPOSITION AND LOW DIELECTRIC SILICEOUS MATERIAL PRODUCED  
BY USING THE SAME

I hereby certify that this JP 1-138107 - 16 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The  
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on May 8, 2006  
(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

Maria T. Sanchez  
(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平1-138107

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成1年(1989)5月31日

C 01 B 21/082  
C 08 G 77/62

NUM

7508-4G  
6609-4J

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全16頁)

⑬ 発明の名称 改質ポリシラザン、その製造方法及びその用途

⑭ 特 願 昭63-74919

⑮ 出 願 昭63(1988)3月29日

優先権主張 ⑯ 昭62(1987)8月13日 ⑰ 日本(JP) ⑱ 特願 昭62-202767

⑲ 発 明 者 舟 山 徹 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目4番地の6  
 ⑲ 発 明 者 新 井 幹 郎 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目4番地の6  
 ⑲ 発 明 者 磯 田 武 志 埼玉県新座市東北1丁目11番地の5  
 ⑲ 出 願 人 財団法人石油産業活性化センター 東京都千代田区麴町5丁目3番地23  
 ⑲ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 池 浦 敏 明

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

改質ポリシラザン、その製造方法及びその用途

## 2. 特許請求の範囲

(1) 架橋結合  $-(NH)_n$  ( $n=1$  または  $2$ ) を有し、珪素原子に結合する窒素と珪素との原子比(N/Si)が少なくとも0.80である数平均分子量が200-500,000の改質ポリシラザン重合体。

## (2) 一般式



(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ ：水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基、アルキルシリル基)

で表わされる骨格を有し、数平均分子量が100-50,000のポリシラザンとアンモニア又はヒドラジンとを塩基性条件下で脱水縮合反応させるこ

とを特徴とする請求項(1)記載の改質ポリシラザンの製造法。

(3) 請求項(1)記載の改質ポリシラザン重合体を必須成分とするコーティング剤。

(4) 請求項(1)記載の改質ポリシラザン重合体を必須成分とするバインダー。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は改質ポリシラザン、その製造法及びその用途に関し、更に詳しくは窒化珪素および窒化珪素含有セラミックスの前駆体として使用することのできる改質ポリシラザン、その製造法及び該改質ポリシラザンを必須成分としたコーティング剤及びバインダーに関する。

## 〔技術技術〕

窒化珪素焼結体は、高温強度、耐熱衝撃性、耐酸化性に優れているため、ガスタービン、ディーゼルエンジン等の高温構造材料として、或いは切削用バイト等、省エネルギー、省資源に多大の寄与をし得る高性能材料の一つとして重要である。

従来、窒化珪素の製造方法としては、①金属シリコン粉末を窒素又はアンモニア気流中で、1300℃～1500℃で加熱して直接窒化するシリコン直接窒化法、②シリカ又は含シリカ物質を炭素と共に、窒素雰囲気下で加熱し、尿素でシリカを還元して、生成するケイ素と窒素とを反応させるシリカ還元法、③四塩化珪素とアンモニアとを高温で直接反応せしめる気相合成法、④四塩化珪素をアンモノリシスして得られるシリコンジイミドを非酸化性雰囲気中で加熱して窒化珪素を得るイミド熱分解法等が採用されている。

しかしながら、上記①の方法の場合には、反応時間が長く、加熱工程が煩雑である上、得られる窒化珪素は粗大で不純物を多く含むβ型窒化珪素が主体であり、②の方法の場合には、原料の精製が困難なばかりでなく、反応時間が長く、得られる生成物はα型窒化珪素とβ型窒化珪素の混合系であり、③の方法の場合には、生成した窒化珪素は一般に非晶質であり、④の方法の場合には、高純度のα型窒化珪素を収率よく製造し得るという

利点があるものの、窒化珪素前駆体であるシリコンジイミド  $(Si(NH)_2)_x$  は溶媒に溶けないために実質的に用途が限定されざるを得ない等の欠点があった。

更に、最近、有機ポリシラザンを熱分解して得られるポリシラザンを800～2000℃で加熱して窒化珪素を合成する方法も提案されている(斉藤肇、繊維学会誌Vol.38 No.1頁65-72[1982年])が、この方法では窒化珪素と同時に炭化珪素や遊離の炭素が生成するという欠点があった。

一方、溶媒に可溶である無機ポリシラザンは、1921年にStock(Ber.54.(1921).p740)等によって合成されており、1983年にはSeyferth(Comm.Am. Ceram.Soc.C-13/14,(83))等によって、これが窒化珪素前駆体として有用であることが証明されている。本発明者等は、かかる観点に注目し無機ポリシラザンを加熱処理することにより、高純度のα型窒化珪素を得る方法を提案した(特開昭59-207812号)。

しかしながら、従来の無機ポリシラザンの製造

方法においては、何れの場合も気化性の高いジクロロシランを原料として用いるために、①反応装置のガス配管又は反応器壁に生成したポリシラザンが固着してガス流路を閉塞する恐れがある、

②上記弊害を防止するためには反応温度を低温に維持してジクロロシランの飛散を防止する必要がある、③ジクロロシランは毒性及び引火性が強いので低温密閉容器に入れて利用せねばならないなど取扱が煩雑である等の欠点があった。更に、合成されたポリシラザンはStock等の場合には、

$(SiH_2NH)_n$  の構造を有する  $n=7-8$  のオリゴマーにすぎず常温では粘性のある液体であり、Seyferth等の場合には、Stock等の場合より複雑な構造を有し、 $Si-H/N-H$  のプロトン比が約3.3のオイル状液体であるが、約200℃で加熱するか室温で3-5日放置することにより固化するものであり、いずれのポリシラザンの場合であっても、常温で既形成した窒化珪素焼結体のための前駆体として十分な性質を有していると言えるものではなかった。

したがってより高い分子量と曳糸性を有する窒化珪素の前駆体として有用な無機シラザンをより収率よくかつより容易に合成できる方法の開発が望まれていた。

一方、金属材料や無機材料の表面のコーティング剤としては、シリコン系塗料、ポリチタノカルボシラン系塗料、更にはポリ(ジシリル)シラザン重合体等(特公昭61-38933号公報)を使用する方法が知られている。

しかしながら、シリコン系塗料は200℃以上の高温雰囲気下でも耐熱効果に優れた被膜を与え、ピンホールが発生し易く、またこのピンホールの発生を防止するためにその被膜の膜厚を厚くすると焼成中に被膜にクラックやブリスターが生じたり剥離が生ずる場合がある。このような現象は300℃以上の温度領域下において特に顕著にみられるため、シリコン系塗料を用いる場合には、シリコン樹脂の架橋密度を減少させる必要があり、このため形成被膜の表面硬度が低下するという難点が生じる。

また、ポリチタノカルボシラン系塗料は低温焼成(400℃以下)における表面硬度が充分でない上、原料製造工程が複雑であり、その製造コストが高価となるという欠点がある。

また、ポリ(ジシル)シラザン系重合体を用いる方法は、750℃以上の高温下で不活性雰囲気又は真空中で熱分解を行うプロセスを採る必要があり、その施行性に多く困難さを伴う。同様にポリシラザンから得られた窒化珪素の被覆膜についての報告もなされているが、クラックが生じており十分実用的価値を有するものが得られていない

(V. S. Cobling et al, "Formation of Ceramic Compositions Utilizing Polymer Pyrolysis", p271-285, Materials Science Research vol1, Emergent Process Methods For High-Technology Ceramics edited by R. F. Dabis et. al, Plenum Press N. Y.).

#### (目的)

本発明の第1の目的は、窒化珪素前駆体として好適な新規な改質ポリシラザン及びこのものを工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

で脱水素重縮合反応させることを特徴とする数平均分子量が200~500,000の改質ポリシラザンの製造法が提供される。

更に、第3発明として、架橋結合 $-(NH)_n$  ( $n=1$ または2)を有し、珪素原子に結合する窒素と珪素との原子比(N/Si)が少なくとも0.80である数平均分子量が200~500,000の改良ポリシラザンを必須成分としたコーティング剤が提供される。

また、第4発明として架橋結合 $-(NH)_n$  ( $n=1$ または2)を有し、珪素原子に結合する窒素と珪素との原子比(N/Si)が少なくとも0.80である数平均分子量が200~500,000の改良ポリシラザンを必須成分としたバインダーが提供される。

本発明の改質ポリシラザンの出発原料として用いられる原料ポリシラザンは、次の一般式で表わされる骨格を有するものである。



(1)

第2の目的は耐熱性、耐摩耗性及び耐薬品性に優れると共に、表面硬度の高い被膜を形成し得るコーティング剤を提供することにある。

#### (構成)

本発明によれば、第1発明として、架橋結合 $-(NH)_n$  ( $n=1$ または2)を有し、珪素原子に結合する窒素と珪素との原子比(N/Si)が少なくとも0.80である数平均分子量が200~500,000の改良ポリシラザン重合体が提供される。

また、第2発明として、

一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ ：水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基、アルキルシリル基)

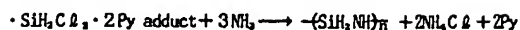
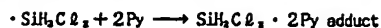
で表わされる骨格を有し、数平均分子量が100~50,000のポリシラザンとアミンとを塩基性条件下

前記式中 $R_1$ 及び $R_2$ は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルキルアミノ基、アリール基又はアルキルシリル基を示す。この場合、アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、デシル等が挙げられ、アルケニル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、オクテニル、デセニル等が挙げられ、アリール基としてはフェニル、トリル、キシリル、ナフチル等が挙げられ、アルキルシリル基としては、メチルシリル、エチルシリル、プロピルシリル、ブチルシリル、オクチルシリル、デシルシリル等が挙げられる。

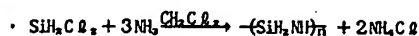
本発明の原料ポリシラザンは、100~50,000の数平均分子量を有するもので、環状ポリシラザン、鎖状ポリシラザンあるいはそれらの混合物から構成される。本発明において好ましく用いられる原料ポリシラザンは、数平均分子量300~2000好ましくは600~1400の鎖状ポリシラザンである。

前記で示したポリシラザンは、下記に示す如き従来公知の方法で合成することができる。

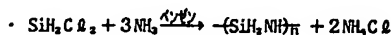
## ① 本発明者特許出願 (特開60-145903)



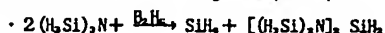
## ② D. Seyferthら (USP 4,397,828)



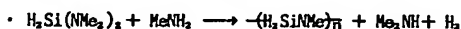
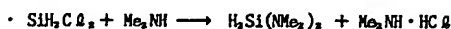
## ③ A. Stock (Ber. 54, (1921), P-740)



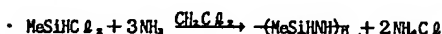
## ④ V. M. Scantlinら, Inorg. Chem, 1972, 11



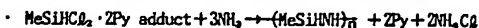
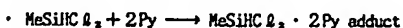
## ⑤ B. J. Ayllett (USP 3,318,823)



## ⑥ D. Seyferthら (USP 4,482,669)



## ⑦ 本発明者特許出願 (特開61-89230)



本発明においては、前記出発原料であるポリシ

ラザンを塩基性条件下でアンモニア又はヒドラジンと脱水系重縮合反応(以下、単に重縮合反応とも言う)させる。この場合、塩基性条件とは、反応系に塩基性化合物、例えば、第3級アミン類や、立体障害性の基を有する2級アミン類、フォスフィン等を共存させることを意味する。このような塩基性条件は、反応溶媒中に塩基性化合物を添加することによって形成し得る他、反応溶媒として塩基性溶媒又は塩基性溶媒と非塩基性溶媒との混合物を用いることによって形成することができる。塩基性化合物の添加量は、反応溶媒100重量部に對し少なくとも5重量部、好ましくは20重量部以上である。塩基性化合物の添加量がこれより少なくなると、重縮合反応が円滑に促進されない。

前記塩基性溶媒としては、出発原料であるポリシラザンを分解しないものであれば任意のものが使用できる。このようなものとしては、例えば、トリメチルアミン、ジメチルエチルアミン、ジエチルメチルアミン及びトリエチルアミン等のトリアルキルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチル

アニリン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン及びこれらの誘導体等の第3級アミン類の他、ピロール、3-ピロリン、ピラゾール、2-ピラゾリン、及びそれらの混合物等を挙げることができる。また、非塩基性溶媒としては、例えば、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素の炭化水素溶媒、ハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン、ハロゲン化ベンゼン等のハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。好ましい溶媒は、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、1,2-ジオキシエタン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペ

ンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素等である。

本発明の重縮合反応は、前記した如き溶媒中で好ましくは実施されるが、この場合、原料ポリシラザンの溶媒中濃度は0.1~50重量%、好ましくは1~12重量%である。ポリシラザンの濃度がこれより低いと分子間重縮合反応が十分進行せず、またそれより高いと分子間重縮合反応が進みすぎてゲルを生成するようになる。反応温度は、-78~300℃、好ましくは-40~180℃であり、それより低い温度では重縮合反応が十分進行せず、それより高い温度では重縮合反応が進みすぎてゲルを生成する。また、重縮合反応剤として用いるアンモニア又はヒドラジンの使用量は、ポリシラザン1モル(平均モル)に対するモル比で、0.01~5.0、好ましくは0.5~3.0の範囲であり、それより低いと重縮合反応が十分進行せず、それより高いと重縮合反応が進みすぎてゲルを生成する。反応雰囲気としては、大気の使用が可能であるが、好まし

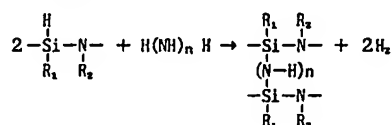
くは、アンモニア、ヒドラジン又はその他のアミン等からなる塩基性雰囲気や、乾燥窒素、乾燥アルゴン等の不活性ガス雰囲気あるいはそれらの混合雰囲気が使用される。本発明における重縮合反応においては、原料のアンモニア又はヒドラジンや、副生物の水素によって反応の際圧力がかかるが、必ずしも加圧は必要でなく、常圧を採用することができる。なお、反応時間は、出発原料のポリシラザンの種類、濃度および塩基性溶媒の種類、濃度、添加するアンモニアまたはヒドラジンの添加量あるいは重縮合反応温度など諸条件により異なるが、一般的に0.5~20時間の範囲とすれば充分である。

重縮合反応の最適条件は出発原料のポリシラザンの平均分子量、分子量分布及び改質ポリシラザンの分子構造によって、また、アンモニア及びヒドラジンのいずれを選ぶかによって異なる。条件設定の一般的な考慮は、出発原料のポリシラザンの平均分子量が低い程よりきびしい条件(温度、反応時間)が必要とされるということである。

としては、前記で示した如き脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等を用いることができる。

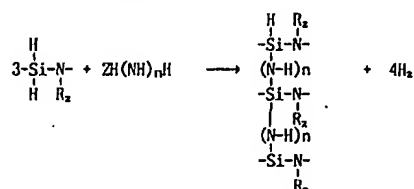
本発明におけるポリシラザンとアンモニア又はヒドラジンとの重縮合反応は、次の如き素反応を含んでいるものと考えられる。

(1) 前記一般式(I)において、 $R_1$ 、 $R_2$ が共に有機基である場合



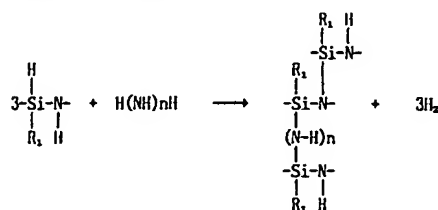
(2) 前記一般式(I)において $R_1$ 、 $R_2$ の一方が水素原子で他方が有機基である場合、

(i)  $R_1$ が水素の場合

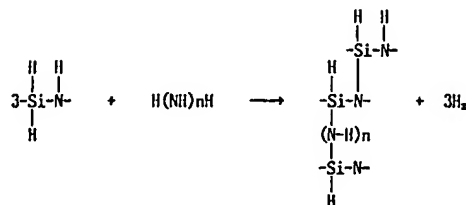


本発明において、塩基性溶媒を用いて重縮合反応を行う場合、得られる改質ポリシラザンを含む塩基性溶媒溶液は、その溶液組成を調整して、塩基性溶媒含量を、全溶媒中30重量%以下、好ましくは5重量%以下にするのが好ましい。塩基性溶媒は、改質ポリシラザンの分子間重縮合反応触媒として作用するため、その全溶媒に対する割合が余りにも多くなると、室温で長時間保存している間にゲルを生成する。この溶液組成の調整は、例えば、前記重縮合反応工程で得られた塩基性化合物を含む改質ポリシラザン溶液を蒸発処理して、それに含まれる塩基性化合物を蒸発除去した後、非塩基性(非反応性)溶媒を添加することによって行うことができる。溶液中の塩基性化合物の含量が高い場合や、反応溶媒として塩基性のものを用いる場合は、前記した塩基性化合物の蒸発除去と非塩基性溶媒添加とからなる溶液組成調整工程を繰返し行うことによって安定性の良い溶液組成とすることができる。本発明において改質ポリシラザンの安定溶液を形成するための非塩基性溶媒

(ii)  $R_2$ が水素の場合



(3) 前記一般式(I)において $R_1$ 、 $R_2$ が共に水素原子の場合、



本発明の改質ポリシラザンは、前記のように原料ポリシラザンとアンモニア又はヒドラジンとを重縮合反応させることによって生成された重合体であり、ポリシラザン分子中に新しい架橋結合 $(\text{NH})_n$ ( $n=1$ または2)が導入され、高分子量化さ

れたものである。本発明の改質ポリシラザンは、原料ポリシラザンに対して、分子構造的には次の点の特徴とする。

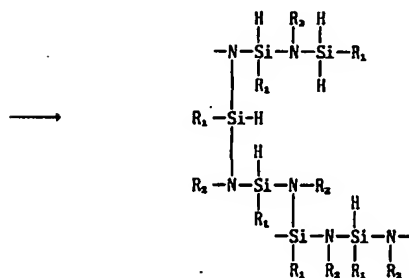
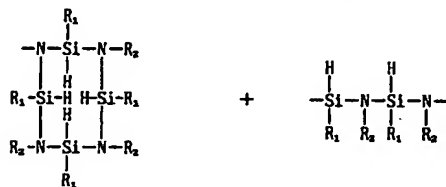
(1) 珪素原子に結合する窒素原子の割合が増加する。本発明の改質ポリシラザンは、前記のように架橋基として、 $-(NH)_n$  ( $n=1$ 又は $2$ )を新しく含むものであり、この架橋基に基づく窒素原子の割合が増加する。原料ポリシラザンの場合、珪素原子に結合する窒素原子と珪素原子との比 ( $N/Si$ ) は、例えば、ペルヒドロポリシラザンでは $0.60\sim0.75$ 、メチルヒドロシラザンでは $0.90\sim0.97$ 、 $N$ -メチルシラザンでは $0.67\sim1.50$ 、 $N$ -(トリエチルシリル)アリルシラザンでは $0.55\sim0.70$ および $N$ -(ジメチルアミノ)シクロヘキシルシラザンでは $1.1\sim2.0$ 、フェニルポリシラザンでは $0.85\sim0.96$ の範囲であるが、本発明による改質ポリシラザンの場合、その $N/Si$ 比は、それぞれ、 $0.80$ 以上、 $0.98$ 以上、 $1.6$ 以上、 $0.87$ 以上、 $2.2$ 以上および $0.98$ 以上となり、高められたものとなる。この珪素原子に結合する窒素原子と珪素原子との比 ( $N/Si$ ) の上限は、改

質ポリシラザンのゲル化が起らない範囲、換言すれば、溶媒可溶性を示す範囲内に規定されるが、通常は $2.5$ 以下、好ましくは $2.0$ 以下である。

(2) 数平均分子量範囲は、 $200\sim500,000$ である。本発明の改質ポリシラザンは、前記のように数平均分子量 $100\sim50,000$ のポリシラザンを原料として用い、これを $-(NH)_n$ 結合によって架橋高分子化することによって形成されることから、その分子量は、当然のことながら、原料ポリシラザンの分子量よりも増加されたものとなる。一般的には、本発明の目的とする改質ポリシラザンは、数平均分子量 $200\sim500,000$ 、好ましくは、 $1500\sim10000$ を有する。

本発明の改質ポリシラザンは、分子構造的には前記の如き特徴を有し、原料ポリシラザンと区別されるものであるが、その他、多くの枝分れ構造を有する点もその特徴の1つである。この枝分れ構造のために、本発明の改質ポリシラザンは、原料ポリシラザンに比して高分子量化されたもので

ありながら、むしろ溶媒可溶性において改善された結果を与える。Seyferth等が提案した無機シラザンは、 $Si-H/N-H$ のプロトン比が約 $3.3$ のオイル状液体であり、約 $200^\circ C$ で加熱するか、室温で $3\sim5$ 日放置することにより固化するものである。これに対し、本発明の改質ポリシラザンは、 $200\sim500,000$ 分子量を持ち、架橋基として $-(NH)_n$  ( $n=1$ または $2$ )を新しく含み、窒素原子と珪素原子との比 ( $N/Si$ ) は $0.8$ 以上であり、また1分子中の $SiH_3$ 基の数は、通常、原料ポリシラザンの $2$ 倍以上に増加し、溶媒再可溶性を有する。本発明の改質ポリシラザンが原料ポリシラザンに比してより多くの枝分れ構造を有する理由は、本発明における重縮合反応では、重縮合反応以外に、例えば、次のような反応が起ることによるものと考えられる。



本発明の改質ポリシラザンの枝分れ構造は、例えば、 $^1H$ NMRスペクトル測定により得られる $(SiH_2)/(SiH_3)[(SiH_2): \delta 4.8$ における $Si-H$ 共鳴の面積 $\times 1/2$ 、 $(SiH_3): \delta 4.4$ における $Si-H$ 共鳴の面積 $\times 1/3]$ 比によって評価することができる。原料ポリシラザンの場合、 $(SiH_2)/(SiH_3)$ 比は、本法(参考例1)では $5.0\sim8.2$ 、Seyferth法(参考例2)では $8.5\sim13.0$ 及びStock法(参考例5)では $14.0\sim19.0$ の範囲であり、1分子中の $SiH_3$ の個数はそれぞれ $3\sim10$ 、 $0\sim1$ および $0\sim1$ 個であるが、これ等本発明の改質を施した場合、 $(SiH_2/SiH_3)$ 比はそれぞれ、 $2.5\sim4.8$ 、 $4.5\sim7.0$ 及び $5.5\sim10.0$ と低められた値となり、更

には1分子中の $\text{SiH}_3$ の個数は倍加される。

本発明の改質ポリシラザンは、前記の如き分子構造的特徴を有するとともに、物性的には、架橋結合 $-(\text{NH})_n$  ( $n=1$ または $2$ )を有しながら、多くの場合有機溶媒に可溶であり、特に改質ポリシラザン溶液から溶媒を除去した固体重合体は、溶媒に対して再可溶性を有するという大きな特徴を示す。従来のポリシラザンの場合、安定性が悪く、その溶液から溶媒を除去すると樹脂状固体を生成し、このものは溶媒に不溶であったが、本発明の改質ポリシラザンはこのような傾向を示さない。従って、従来のポリシラザンの場合、固体重合体としての取扱いが不可能ないし著しく困難であったのに対し、本発明の改質ポリシラザンは固体重合体として容易に取扱うことができる。

本発明において、前記改質ポリシラザンを用いてコーティング剤を形成するには、通常改質ポリシラザンを溶剤に溶解させればよい。溶剤としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭

化水素の炭化水素溶媒、ハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン、ハロゲン化ベンゼン等のハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル、脂環式エーテル等のエーテル類が使用できる。好ましい溶媒は、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブromホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、1,2-ジオキシエタン、シオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類、ペンタンヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素等である。

これらの溶剤を使用する場合、前記改質ポリシラザンの溶解度や溶剤の蒸発速度を調節するために、2種類以上の溶剤を混合してもよい。

溶剤の使用量(割合)は採用するコーティング方法により作業性がよくなるように選択され、また改質ポリシラザンの平均分子量、分子量分布、その構造によって異なるが、コーティング剤中溶剤は90重量%程度まで混合することができ、好ましくは10-50重量%の範囲で混合することができる。

また、必要に応じて適当な充填剤を加えてもよい。充填剤の例としてはシリカ、アルミナ、ジルコニア、マイカを始めとする酸化物系無機物あるいは炭化珪素、窒化珪素等の非酸化物系無機物の微粉等が挙げられる。また用途によってはアルミニウム、亜鉛、銅等の金属粉末の添加も可能である。さらに充填剤の例を詳しく述べれば、ケイ砂、石英、ノバキュライト、ケイ酸土などのシリカ系；合成無定形シリカ；カオリナイト、雲母、滑石、ウオラストナイト、アスベスト、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム等のケイ酸塩；ガラス粉末、ガラス球、中空ガラス球、ガラスフレーク、泡ガラス球等のガラス体；窒化ホウ素、炭化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化アルミニウム、窒化

ケイ素、炭化ケイ素、ホウ化チタン、窒化チタン、炭化チタン等の非酸化物系無機物；炭酸カルシウム；酸化亜鉛、アルミナ、マグネシア、酸化チタン、酸化ベリリウム等の金属酸化物；硫酸バリウム、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、弗化炭素その他無機物；アルミニウム、ブロンズ、鉛、ステンレススチール、亜鉛等の金属粉末；カーボンブラック、コークス、黒鉛、熱分解炭素、中空カーボン球等のカーボン体等があげられる。

これら充填剤は、針状(ウィスカーを含む。)、粒状、鱗片状等種々の形状のものを単独又は2種以上混合して用いることができる。又、これら充填剤の粒子の大きさは1回に塗布可能な膜厚よりも小さいことが望ましい。また充填剤の添加量はポリシラザン1重量部に対し、0.05重量部-10重量部の範囲であり、特に好ましい添加量は0.2重量部-3重量部の範囲である。又、充填剤の表面をカップリング剤処理、蒸着、メッキ等で表面処理して使用してもよい。

更に、コーティング剤には、必要に応じて各種



顔料、レベリング剤、消泡剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、PH調整剤、分散剤、表面改質剤、可塑剤、乾燥促進剤、流れ止め剤を加えてもよい。

このように調製されたコーティング剤は均一に溶解、分解させて金属、セラミックス、プラスチック等の基盤にコーティングされる。コーティングとしての塗布手段としては、通常の塗布方法、つまり浸漬、ロール塗り、バー塗り、刷毛塗り、スプレー塗り、フロー塗り等が用いられる。又、塗布前に基盤をヤスリがけ、脱脂、各種ブラスト等で表面処理しておくことコーティング組成物の付着性能は向上する。このような方法でコーティングし、充分乾燥させた後、加熱・焼成する。この焼成によって改質ポリシラザンは架橋、縮合して硬化し、強靱な被覆を形成する。

上記焼成条件は改質ポリシラザンの分子量や構造によって異なるが0.5-10℃/分の緩やかな昇温速度で100℃-1000℃の範囲の温度で焼成する。好ましい焼成温度は200℃-500℃の範囲である。焼成雰囲気は空气中あるいは不活性ガスのいずれで

あってもよいが、非酸化性雰囲気であればSi-N結合を、酸化又は加水解性雰囲気であればSi-O結合の被膜を形成するので、基盤に応じて雰囲気を適当に選択することができる。

したがって、本発明のコーティング剤は、鉄、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、黄銅等の金属類やセラミックスの表面保護剤として更には電子部品用の多岐配線の絶縁膜としても好適なものである。

前記改質ポリシラザンを用いてバインダーとして使用するには通常以下に述べる手法が採用される。

したがって、このような溶剤中に、各種セラミックス粉末と改質ポリシラザンとを添加し、混合することによって、容易にセラミックス粉体中に、バインダーとして均一に分散させることが可能である。ここで、改質ポリシラザンは、解こう剤(分散剤)としても作用するため、本スラリーは造粒用あるいはスラリー成形用に連した均質なスラリーとなる。故に、成形法としては、金型プレス

法、ラバープレス法などのプレス成形法、押出し法、シート法、持込み法などのスラリー成形法を適用することができる。

以上のようにして得られた成形体を焼結すると、改質ポリシラザンは、熱分解し、水素が揮散し、活性度の高いSiとNがセラミックス粒子と反応し、焼結用バインダーとして作用し、粒子間を強固に結合する。ここで、この結合力は、熱分解収率の高いプレセラミックポリマーを用いる程、さらに、結合に関与しない過剰の炭素を残存させないプレセラミックポリマーを用いる程強固であるため、本質的に有機基を有することなく、熱分解後、高純度なSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>組成となる改質ポリシラザンは、焼結用バインダーとして適したプレセラミックポリマーと言える。また、このSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の形態は、通常、非晶質あるいは1000Å以下という極めて小さな結晶粒子という形でセラミックス粒子間を充てんするため、粒成長抑制剤としての役割をも果たす。

以上の反応は、約400℃より始まり、約1500℃で完了する。故に、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiCなどの非酸化物に

代表される無機焼結セラミックスにおいては、従来、1700℃以上という高温焼結が行われてきたが、本発明によれば1300-1500℃程度で、比較的低密度であるにもかかわらず、機械的特性に優れたセラミックス成形焼結体が得られる。

また、改質ポリシラザンの添加量は、目的とする焼結体の特性、例えば、強度、密度、加工性などに応じ、制限なく増減することが可能である。これは、従来のプレセラミックポリマーと異なり、重合度をコントロールすることにより、融解の度合いを低減し、多量添加時においても成形体の軟化を防止することができるためである。

このようなバインダーを用いてセラミックスを成形するには、前記の如く、溶剤中にセラミックス粉末と改質ポリシラザンを添加し混合してスラリーを作成してスラリー成形するか、あるいはこのスラリーから溶剤を蒸発させて造粒粉を作成してプレス成形すればよい。

一例として、プレス法を適用するためには、スプレードライヤーにより、スラリー中の溶剤を蒸

発させ、造粒粉とすればよい。このとき、改質ポリシラザンは、造粒のための成形用バインダーとして働くと同時に、焼結体バインダー(焼結助剤)として、セラミックス粉体中に均一に混合されたことになる。このようにして得られた造粒粉をプレス成形することにより、所定の形状の成形体を得ることができる。また、スラリー成形法によれば、造粒粉を経ずに直接成形用かつ焼結用バインダーが均一に混合された成形体を得ることができる。

なお、本発明では、改質ポリシラザンを溶剤に溶解した溶液にセラミックス成形体(焼結体)を浸漬して、成形体(焼結体)中に改質ポリシラザンを含浸したセラミックス成形体を焼成することによって、セラミックス成形体(焼結体)を緻密化することも可能である。

溶剤としては、脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素の炭化水素溶媒、ハロゲン化メタン、ハロゲン化エタン、ハロゲン化ベンゼン等のハロゲン化炭化水素、脂肪族エーテル、脂環

式エーテル等のエーテル類などが使用できる。好ましい溶媒は、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ブロモホルム、塩化エチレン、塩化エチリデン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、エチルブチルエーテル、ブチルエーテル、1,2-ジオキシエタン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類、ペンタン、ヘキサン、イソヘキサン、メチルペンタン、ヘプタン、イソヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素等である。

得られたセラミックス成形体を焼成して改質ポリシラザンをセラミックス化し、セラミックス成形焼結体を得ることができる。焼成条件は真空中、不活性ガス、還元性ガス、炭化水素ガスのうちから選ばれる少なくとも1種からなる雰囲気中で600-2300℃の温度範囲内で加熱焼結する。

こうして得られる焼結体は、用いたセラミックス粒子あるいはウイスキーの間をポリシラザンが加熱分解して生成した非晶質または1000Å以下の極めて微細な粒子によってうめられた組織となる。

こうして、本発明によれば、プレセラミックポリマーとしてポリシラザンを選択し、かつ側鎖に有機基を有しないポリシラザンを選択することによって、低温焼成で機械的性質及び化学的性質に優れたセラミックス成形焼結体を得られる。

#### 〔効 果〕

本発明の改質ポリシラザンは、前記の如き分子構造的及び物性的特徴を有するもので、コーティング剤及びバインダーとして好ましく使用されるが、更に他の種々の分野に利用することができる。以下に、本発明の改質ポリシラザンの用途的及び製法的特点を示す。

① 改質ポリシラザンは、有機溶媒に可溶であり、焼成して窒化ケイ素あるいは窒化ケイ素含有セラミックスに変換できるため、高性能のセラミックス成形体すなわち、高温機械強度が高く、耐熱性、

耐食性、耐酸化性、耐熱衝撃性に優れた連続繊維、フィルム、被覆膜を容易に得ることができる。また、セラミックス収率が高いので、焼結用結合剤、含浸剤等としての利用も可能である。

② 改質ポリシラザンは、その重合体中に分解を促進する残留触媒等の不純物の混入がないため、安定性が向上し、取扱いが容易になり、その上高温焼成後のセラミックスの純度が向上する。

③ 改質ポリシラザンは、原料ポリシラザンに比べて架橋構造、分子量が増加するため、凝固性が向上し、常温ですみやかに賦形化が可能となる。

④ 遷移金属等の触媒を用いないため、生成物と触媒との分離工程を必要としない。

⑤ 改質ポリシラザン中に触媒が残存しないため、安定性が向上し、溶媒を除き、単離後も長期保存が可能である。

⑥ 高価で危険な触媒を使用しないため、低コストで安全である。

⑦ 高分子量のため、高温焼成時の蒸発損失が小さいので、セラミックス収率が向上する。

⑧ 不純物の混入がないため、高温焼成後のセラミックスの純度が向上する。

⑨ 改質ポリシラザンを紡糸する場合、紡糸助剤を添加せずに連続紡糸が可能となる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 参考例 1

内容積1ℓの四つ口フラスコにガス吹きこみ管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装置した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ピリジン490㎖を入れ、これを氷冷した。次にジクロロシラン51.6gを加えると白色固体状のアダクト( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ )が生成した。反応混合物を氷冷し、攪拌しながら、水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア51.0gを吹き込んだ。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ピリジンを用いて洗浄した後、更に窒素雰囲気下で

した。次にジクロロシラン48.6gを加えた。この溶液を氷冷し、攪拌しながら水酸化ナトリウム管及び活性炭管を通して精製したアンモニア42.5gを窒素との混合ガスとして吹き込んだ。反応中ガス流路に粉塵が生成したので、ガス流路を時々たいて閉塞を防いだ。

反応混合物を参考例1と同様処理すると粘性油状ペルヒドロポリシラザンが9.6g得られた。得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ640であった。

#### 参考例 3

参考例1と同一の装置を用いて反応を行った。即ち、参考例1で示した四つ口フラスコに脱気した乾燥テトラヒドロフラン450㎖を入れ、これをドライアイス—メタノール浴で冷却した。次にジクロロシラン46.2gを加えた。この溶液を冷却し、攪拌しながら無水メチルアミン44.2gを窒素との混合ガスとして吹き込んだ。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥テトラヒドロフランを用いて洗浄した後、さらに窒

素雰囲気下でろ過して、ろ液850㎖を得た。濾液5㎖から溶媒を減圧留去すると樹脂固体ペルヒドロポリシラザン0.102gが得られた。

得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ、980であった。また、このポリマーのIR(赤外吸収)スペクトル(溶媒：乾燥o-キシレン；ペルヒドロポリシラザンの濃度：10.2g/ℓ)を検討すると、波数( $\text{cm}^{-1}$ )3350(見かけの吸収係数 $\epsilon = 0.557 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )及び1175のNHに基づく吸収；2170( $\epsilon = 3.14$ )のSiHに基づく吸収；1020～820のSiH及びSiNSiに基づく吸収を示すことが確認された。またこのポリマーの $^1\text{H}$ NMR(プロトン核磁気共鳴)スペクトル(60MHz, 溶媒 $\text{CDCl}_3$ /基準物質TMS)を検討すると、いずれも幅広い吸収を示していることが確認された。即ち $\delta$ 4.8及び4.4(br, SiH)；1.5(br, NH)の吸収が確認された。

#### 参考例 2

参考例1と同一の装置を用いて反応を行った。即ち、参考例1で示した四つ口フラスコに脱気した乾燥ジクロロメタン500㎖を入れ、これを氷冷

素雰囲気下でろ過してろ液820㎖を得た。溶媒を減圧留去すると粘性油状N-メチルシラザンが8.4g得られた。得られたポリマーの数平均分子量は、GPCにより測定したところ1100であった。

#### 参考例 4

内容積1ℓの四つ口フラスコにガス吹きこみ管、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーを装置した。反応器内部を脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに乾燥ジクロロメタン300㎖およびメチルジクロロシラン24.3g(0.211mol)を入れ、氷冷した。攪拌しながら水酸化ナトリウム管および活性炭管を通して精製したアンモニア18.1g(1.06mol)を吹き込んだ。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ジクロロメタンを用いて洗浄後、窒素雰囲気下でろ過した。ろ液から溶媒を減圧留去すると、無色透明の液体を8.81g得た。この生成物の数平均分子量はGPCにより測定したところ、380であった。

#### 参考例 5

参考例1と同一の装置を用いて反応を行なった。

すなわち参考例1で示した四つ口フラスコに脱気した乾燥ベンゼン450mlを入れ、これを水冷した。次にジクロロシラン40.6gを加えた。この溶液を水冷し、攪拌しながら、水酸化ナトリウム管および活性炭管を通して精製したアンモニア42.0gを窒素との混合ガスとして吹き込んだ。反応中ガス流路に粉塵が生成したので、ガス流路を時々たいて閉塞を防いだ。

反応混合物を参考例1と同様に処理すると粘性油状ポリヒドロポリシラザンが5.2g得られた。得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ320であった。

#### 参考例6

内容積12の四つ口フラスコに滴下ろうと、メカニカルスターラー、ジュワーコンデンサーと装置した。反応器内部の脱酸素した乾燥窒素で置換した後、四つ口フラスコに脱気した乾燥ベンゼン400mlと公知の方法(J. Am. Chem. Soc., Vol. 67, 1813 (1945))により得た、アリルジクロロシラン64.5gを入れ、攪拌した。滴下ろうとに、公知の方法

ドラジン15.6gと乾燥ベンゼン40mlを入れた。1,1-ジメチルヒドラジンのベンゼン溶液をシクロヘキシルジクロロシランのベンゼン溶液に滴下した。滴下終了後、室温で攪拌しながら反応を行った。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ベンゼンを用いて洗浄した後、更に窒素雰囲気下で濾過して、濾液730mlを得た。濾液より溶媒を除くと油状のN-(ジメチルアミノ)シクロヘキシルシラザンが3.2g得られた。得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ390であった。

#### 参考例8

参考例1と同一の装置を用いて反応を行った。すなわち、参考例1で示した四つ口フラスコに脱気した乾燥トルエン500mlを入れ、これを氷冷した。次に、フェニルジクロロシラン52.1gを加えた。この溶液を氷冷し、攪拌しながら、水酸化ナトリウム管および活性炭管を通して精製したアンモニア30.0gを窒素との混合ガスとして吹き込んだ。

反応混合物を参考例1と同様に処理すると油状

(J. Am. Chem. Soc. vol 70, 435 (1948))により得たトリエチルアミノシラン42.5gと乾燥ベンゼン50mlを入れた。トリエチルアミノシランのベンゼン溶液をアリルジクロロシランのベンゼン溶液に滴下した。滴下終了後、攪拌しながらオイルバスで加熱環流して反応を行なった。

反応終了後、反応混合物を遠心分離し、乾燥ベンゼンを用いて洗浄した後、更に窒素雰囲気下で濾過して、濾液680mlを得た。濾液より溶媒を除くと液体状のN-(トリエチルシリル)アリルシラザンが19.2g得られた。得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ360であった。

#### 参考例7

シクロヘキシルブROMAIDより合成したグリニャール試薬62.0gをトリクロロシラン110gにゆっくりと添加した。減圧蒸留したところ、シクロヘキシルジクロロシランが16.4g得られた。参考例6と同様の装置を用いた。四つ口フラスコにシクロヘキシルジクロロシラン12.0gと乾燥ベンゼン420mlを入れ攪拌した。滴下ろうとに1,1-ジメチルヒ

フェニルポリシラザンが6.8g得られた。得られたポリマーの数平均分子量はGPCにより測定したところ380であった。

#### 実施例1

参考例1で得られたポリヒドロポリシラザンのピリジン溶液(ポリヒドロポリシラザンの濃度、5.04重量%)100mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア2.8g(0.165mol)を加えて密閉系で100℃で3時間攪拌しながら反応を行なった。この間大量の気体が発生した。反応前後で圧力は1.2kg/cm<sup>2</sup>上昇した。室温に冷却後、乾燥o-キシレン200mlを加え、圧力3-5mmHg、温度50~70℃で溶媒を除いたところ、5.22gの白色粉末が得られた。この粉末は、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムおよびその他の有機溶媒に可溶であった。

前記重合体粉末の数平均分子量は、GPCにより測定したところ3810であった。また、そのIRスペクトル(溶媒: o-キシレン)の分析の結果、波数(cm<sup>-1</sup>)3350および1175のNHに基づく吸収; 2170の

SiHに基づく吸収；1020～820のSiHおよびSiNSiに基づく吸収を示すことが確認された。さらに、前記重合体粉末の<sup>1</sup>HNMRスペクトル(CDCl<sub>3</sub>, TMS)を分析したところ、いずれも幅広い吸収を示している。すなわちδ4.8(br, SiH<sub>2</sub>), δ4.4(br, SiH<sub>2</sub>), δ1.5(br, NH)の吸収が観測された。(SiH<sub>2</sub>)/(SiH<sub>3</sub>)=4.1であった。

#### 実施例2

参考例1で得られたペルヒドロポリシラザンのピリジン溶液(ペルヒドロポリシラザンの濃度, 10.3重量%) 80mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア4.1gを加え、密閉系で50℃で3時間撹拌をしながら反応を行なった。この間大量の気体が発生したが、ガスクロマトグラフィー(GC)測定により、この気体は水素であった。反応前後における圧力上昇は0.8kg/cm<sup>2</sup>であった。実施例1と同様に溶媒を減圧留去すると、白色粉末が8.1g得られ、この粉末は有機溶媒に可溶であった。

前記重合体粉末の数平均分子量は、GPCにより

この物質の粉末X線回折測定を行なったところ、 $2\theta=20.5^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(101)回折線、 $2\theta=22.9^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(110)回折線、 $2\theta=26.4^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(200)回折線、 $2\theta=30.9^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(201)回折線、 $2\theta=31.7^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(002)回折線、 $2\theta=34.5^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(102)回折線、 $2\theta=35.2^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(210)回折線、 $2\theta=38.8^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(211)回折線、 $2\theta=39.4^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(112)回折線、 $2\theta=40.1^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(300)回折線、 $2\theta=41.8^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(202)回折線、 $2\theta=43.4^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(301)回折線、 $2\theta=46.9^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(220)回折線、 $2\theta=48.2^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(212)回折線、 $2\theta=48.8^\circ$ に $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(310)回折線、さらに $2\theta=23.3^\circ$ に $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(110)回折線、 $2\theta=26.9^\circ$ に $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(200)回折線、 $2\theta=33.6^\circ$ に $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(101)回折線、 $2\theta=36.0^\circ$ に $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(210)回折線、 $2\theta=41.4^\circ$ に $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(201)回折線、 $2\theta=49.9^\circ$ に $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の(310)回折線、 $2\theta=28.4^\circ$ にSiの(111)回折線、 $2\theta=47.3^\circ$ にSiの(220)回折線が認められ、結晶質の窒化珪素であることが確認さ

測定したところ2290であった。また、この重合体粉末の<sup>1</sup>HNMRスペクトルにより、(SiH<sub>2</sub>)/(SiH<sub>3</sub>)比を算出すると、4.3であった。

得られた改質ペルヒドロポリシラザンの元素分析結果は次の通りであった。(重量%)

Si: 59.9, N: 28.0, O: 1.42, C: 3.55,  
H: 5.21

得られた改質ペルヒドロポリシラザンは安定であり、室温、窒素気流下で1ヶ月保存後においても、そのIRスペクトル、<sup>1</sup>HNMRスペクトル、数平均分子量の変化はほとんどみられなかった。

#### 実施例3

実施例1で得られた改質ペルヒドロポリシラザンを窒素中で1000℃まで昇温速度10℃/分で加熱し、熱分解することで茶かっ色固体を86.0重量%の収率で得た。得られたセラミックスの粉末X線回折測定を行なったところ、非晶質であることが確認された。

次に、この固体をさらに窒素中で1500℃まで昇温速度3℃/分で加熱焼成して淡かっ色固体を得た。

れた。

この結晶質窒化珪素の元素分析結果は(重量%)

Si: 58.1, N: 36.7, O: 1.42, C: 1.45

であった。

#### 実施例4

参考例1で得られたペルヒドロポリシラザンのピリジン-*o*-キシレン混合溶液(ペルヒドロポリシラザンの濃度, 5.64重量%, ピリジン50重量%, *o*-キシレン50重量%) 100mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ精製した無水アンモニア3.0gを加え、密閉系で120℃で3時間撹拌しながら反応を行なった。この間大量の気体が発生した。実施例1と同様に溶媒を減圧留去したところ、改質ポリシラザンの白色粉末が5.2g得られた。この改質ポリシラザン粉末は有機溶媒に可溶であり、その数平均分子量はGPCにより測定したところ4080であった。

#### 実施例5～7

表-1に指示された溶媒、ペルヒドロポリシラザンの濃度およびアンモニア量(アンモニア/ペルヒドロシラザン(モル比))を用いた以外は、実

施例 1 と同様にして反応を行って改質ポリシラザンを得た。このものの性状を表-1 に示す。

表-1

実施例	溶媒	ペルヒドロポリシラザンの濃度(重量%)	アンモニア塩 (ポリシラザンに 対するモル比)	数平均分子量	改質ポリシラザン の性状
5	4-ピコリン	5.14	0.933	3610	白色粉末
6	トリメチルアミン	10.9	0.484	1350	ゴム状固体
7	ピロール	6.26	0.375	1690	ゴム状固体

#### 実施例 8

参考例 2 で得られたペルヒドロポリシラザンのピリジン溶液 (ペルヒドロポリシラザンの濃度, 3.87 重量%) 90 ml を内容積 300 ml の耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア 2.0 g 加えて密閉系で 110℃ で 5 時間攪拌しながら反応を行なった。この間大量の気体が発生した。反応前後における圧力上昇は 1.2 kg/cm<sup>2</sup> であった。実施例 1 と同様に溶媒を減圧留去すると、改質ポリシラザンの白色粉末が 3.7 g 得られ、この粉末は有機溶媒に可溶であった。その数平均分子量は GPC により測定をしたところ、3270 であった。また、この改質ポリシラザンは、その <sup>1</sup>H NMR スペクトルにより、(SiH<sub>2</sub>)/(SiH<sub>3</sub>)=5.8 であった。

#### 実施例 9

参考例 1 で得られたペルヒドロポリシラザンのピリジン溶液 (ペルヒドロポリシラザンの濃度, 5.16 重量%) 100 ml を内容積 300 ml の耐圧反応容器に入れ、氷浴で冷却しながらヒドラジン無水物 1.5 ml を加えた。添加するとただちに気体の発生

がみられた。室温で 20 時間攪拌しながら反応を行なった。反応の前後で 0.8 kg/cm<sup>2</sup> の圧力上昇がみとめられた。実施例 1 と同様の処理を行なったところ改質ポリシラザンの白色粉末が得られ、その GPC による数平均分子量は 5690 であった。

#### 実施例 10

参考例 3 により得た、N-メチルシラザンのピリジン溶液 (N-メチルシラザンの濃度, 4.56 重量%) 100 ml を内容積 300 ml の耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア 3.8 g を加え、密閉系で 120℃ で 3 時間攪拌しながら反応させた。この間大量の気体が発生した。反応前後で圧力は 0.7 kg/cm<sup>2</sup> 上昇した。実施例 1 と同様に溶媒を減圧留去して、改質ポリシラザンの淡黄色ゴム状固体を得た。その数平均分子量は GPC により測定したところ、1350 であった。

#### 実施例 11

参考例 4 によりポリメチルシラザンのピリジン溶液 (ポリメチルシラザンの濃度, 4.50 重量%) 35 ml を内容積 300 ml の耐圧反応容器に入れ、精製した

無水アンモニア1.7gを加え、密閉系で140℃で3時間攪拌しながら反応を行なった。この間気体の発生がみとめられ、反応前後で圧力は0.4kg/cm<sup>2</sup>上昇した。実施例1と同様に溶媒を減圧留去して、改質ポリシラザンの淡黄色粘性液体を得た。その数平均分子量はGPCにより測定したところ、600であった。

#### 実施例12

参考例5で得られたペルヒドロポリシラザンのピリジン溶液(ペルヒドロポリシラザンの濃度、6.16重量%)100mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア2.1g加えて密閉系で100℃で8時間攪拌しながら反応を行った。この間大量の気体が発生した。反応前後における圧力上昇は1.1kg/cm<sup>2</sup>であった。実施例1と同様に溶媒を減圧留去すると、改質ポリシラザンの白色粉末が5.3g得られ、この粉末は有機溶媒に可溶であった。その数平均分子量はGPCにより測定したところ、2470であった。また、この改質ポリシラザンは、その<sup>1</sup>HNNRスペクトルにより(SiH<sub>3</sub>)/(SiH<sub>2</sub>)

=6.8であった。

#### 実施例13

実施例2で得られた改質ペルヒドロシラザンを乾燥 $\alpha$ -キシレンに溶解し、78重量%の改質ペルヒドロポリシラザンを含む $\alpha$ -キシレン溶液を得た。これをノズルより加熱雰囲気中に吐出させ、巻き取ることで、無色透明のペルヒドロシラザン連続繊維が得られた。

#### 実施例14

参考例6により得たN-(トリエチルシリル)ア릴シラザンのピリジン溶液(N-(トリエチルシリル)ア릴シラザンの濃度、5.64重量%)100mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア0.8gを加え、密閉系で100℃で5時間攪拌しながら反応させた。この間大量の気体が発生した。反応前後で圧力は0.9kg/cm<sup>2</sup>上昇した。実施例1と同様に溶媒を減圧留去して、改質ポリシラザンの淡黄色ゴム状固体を得た。その数平均分子量はGPCにより測定したところ、940であった。

#### 実施例15

実施例4で得られた改質ペルヒドロポリシラザンを水素中で1500℃まで5℃/分で加熱し、1500℃で5時間焼成することで淡かっ色固体を85.4重量%の収率で得た。得られたセラミックスの粉末X線回折測定を行ったところ、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>と $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であることが確認された。

#### 実施例16

実施例10で得られた改質ポリシラザンを真空中(3-4mmHg)で、1600℃まで3℃/分で加熱し、1600℃で6時間焼成することで黒かっ色固体が77.3重量%の収率で得られた。得られたセラミックスの粉末X線回折測定を行ったところ、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC(8F型)であることが確認された。

#### 実施例17

参考例8により得た、フェニルポリシラザンのピリジン溶液(フェニルポリシラザンの濃度、6.04重量%)100mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア0.6gを加え、密閉系で120℃で6時間攪拌しながら反応させた。この間大量の気体が発生した。反応前後で圧力は

参考例7により得た、N-(ジメチルアミノ)シクロヘキシルシラザンのピリジン溶液(N-(ジメチルアミノ)シクロヘキシルシラザンの濃度、4.12重量%)100mlを内容積300mlの耐圧反応容器に入れ、精製した無水アンモニア0.6gを加え、密閉系で80℃で6時間攪拌しながら反応させた。この間大量の気体が発生した。反応前後で圧力は0.8kg/cm<sup>2</sup>上昇した。実施例1と同様に溶媒を減圧留去して、改質ポリシラザンの淡黄色ゴム状固体を得た。その数平均分子量はGPCにより測定したところ、1080であった。

#### 実施例18

実施例2で得られた改質ペルヒドロポリシラザンをアンモニア(50体積%)と窒素(50体積%)の混合雰囲気中で1450℃まで昇温速度10℃/分で加熱し、1450℃で3時間焼成することで淡かっ色固体を87.2重量%の収率で得た。得られたセラミックスの粉末X線回折測定を行ったところ、 $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、 $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>であることが確認された。

#### 実施例19

0.5kg/cm<sup>2</sup>上昇した。実施例1と同様に溶媒を減圧留去して、改質ポリシラザンの無色透明ゴム状固体を得た。その数平均分子量はGPCにより測定したところ、1090であった。

#### 実施例20

実施例1の方法で製造した重合体粉末(数平均分子量3810)にオルトキシレン及び充填剤として炭化珪素(平均粒子径約10ミクロン)を添加し、ポリシラザン30重量%、オルトキシレン20重量%及び炭化珪素50重量%の溶液を調製した。これをSUS304基盤(70mm×30mm×1mm)の表面にスプレーにて塗布した。基盤に塗布した後不活性ガス(窒素)雰囲気乾燥炉内で400℃、1時間加熱乾燥した。昇温速度は3℃/分とした。その結果厚み約160μmの被膜を得た。被膜の性能を表-2に示す。

検査方法は以下に示す通りである。

- イ) 外観:肉眼観察でクラック、色調、その他塗膜の欠点を調べる。
- ロ) 鉛筆硬度:JIS K5400に準ずる。
- ハ) 密着性(基盤剥離試験):塗膜上に鋼ナイフで

1mm四方の素材に達する切れ目を基盤目に100個作り、その上にセロハンテープ(積水化学工業)をはりつけた後、そのセロハンテープを上方90°の方向に強くひきはがした時に残っているます目の数で評価する。

#### 実施例21

ポリシラザン25重量%、オルトキシレン5重量%、炭化珪素70重量%、助剤0.5重量%の溶液を調製し、基盤に刷毛塗りにより塗布し窒素ガス雰囲気下で1000℃、1時間焼成したこと以外は実施例20の方法と同様に処理したところ被膜として表-2に示す結果を得た。

#### 実施例22

ポリシラザン50重量%、オルトキシレン20重量%及び炭化珪素30重量%の溶液を調製し、SS41上に浸漬により塗布し、空气中200℃、1時間焼成したこと以外は実施例20の方法と同様に処理したところ被膜として表-2に示す結果を得た。

#### 比較例

参考例2で得られた粘性ポリシラザン(架橋結合

$-(NH)_n$  ( $n=1$ 又は $2$ )がなくN/S比が0.8未満、数平均分子量640)を実施例20と同様の方法で塗布したが、たれが生じて硬度の十分な被膜は得られなかった。



表 - 2

	原料ポリシラザン	溶 剤	充填剤	助 剤	基盤材料	塗布材料	焼成条件(温度,雰囲気)	鉛筆硬度	基盤目利離試験	外観状況
実施例-20	ポリシラザン 30重量%	オルトキシレン 20重量%	炭化珪素 50重量%	無し	SUS304	スプレー 塗り	400℃、窒素ガス	9H以上	100/100	良好
実施例-21	ポリシラザン 25重量%	オルトキシレン 5重量%	アルミナ 70重量%	0.5重量%	SUS304	刷毛塗り	1000℃、窒素ガス中	9H以上	100/100	良好
実施例-22	ポリシラザン 50重量%	オルトキシレン 20重量%	炭化珪素 30重量%	無し	SS41	浸 漬	200℃、空气中	7H	100/100	良好

注記：1) 助剤はヘキサメチルジシラザンを使用した。

2) 塗布した基盤のサイズ

70mm×30mm×1mm

#### 実施例 2 3

無機ポリシラザンを用いるかわりに、改質ポリシラザンを用いる他は、実施例1と同様な手法で $\text{Si}_3\text{N}_4$ 焼結体を得た。本焼結体のかさ密度は $2.87\text{g}/\text{cm}^3$ 、抗折強度は $24.3\text{kg}/\text{cm}^2$ であり、実施例1及び実施例13の結果を上まわった。

#### 実施例 2 4

無機ポリシラザンを用いるかわりに、改質ポリシラザンを用いる他は、実施例1と全く同様な手法で $\text{SiC}$ 焼結体を得た。本焼結体のかさ密度は $2.83\text{g}/\text{cm}^3$ 、抗折強度は $21.9\text{kg}/\text{mm}^2$ であり、実施例2及び実施例14の結果を上まわった。

特許出願人 東亜燃料工業株式会社  
(ほか1名)

代 理 人 弁理士 池 浦 敏 明